

Searching PAJ

1/1 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(4)

(11)Publication number : 2003-002931

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

C08F279/04

(21)Application number : 2001-191686

(71)Applicant : TECHNO POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.2001

(72)Inventor : AOKI TAKAYASU
KASHIWAGI HIROKI
KURATA TAKASHI

(54) POLYVINYL RESIN COMPOSITION AND VACUUM FABRICATED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition without occurring foreign materials in its extruded product showing a good appearance, and capable of obtaining a fabricated product having an uniform section on vacuum-fabrication the extruded sheet, and a vacuum-fabricated product having an uniform uneven section and excellent in a appearance.

SOLUTION: This resin composition consists of (A) a rubber-reinforced polyvinyl resin obtained by polymerizing an aromatic vinyl compound, a vinyl cyanide compound and if necessary other vinyl compound copolymerizable with at least either one of them in the presence of a rubbery polymer, and satisfies that its acetone soluble fraction contains 0.5-10 wt.% component having $\geq 1,000,000$ molecular weight measured by a GPC, based on the total of the soluble fraction, and has $\leq 200,000$ weight-average molecular weight(Mw) measured by the GPC and ≥ 3 (Mw/Mn) ratio of the weight-average molecular weight(Mw) to the number average-molecular weight (Wn).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(4)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-2931

(P2003-2931A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 F 279/04

識別記号

F I
C 0 8 F 279/04テコト (参考)
4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-191686(P2001-191686)

(22) 出願日 平成13年6月25日 (2001.6.25)

(71) 出願人 396021575

テクノポリマー株式会社

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72) 発明者 青木 孝安

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(72) 発明者 柏木 浩樹

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(74) 代理人 100091502

弁理士 井出 正威

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル系樹脂組成物および真空成形品

(57) 【要約】

【課題】 押出成形品にブツが発生することがなく外観が良好で、しかも押出成形されたシートをさらに真空成形したときに偏肉が小さい成形品が得られる樹脂組成物、および偏肉が小さく、かつ外観に優れた真空成形品を提供する。

【解決手段】 ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および必要に応じてこれらの少なくともいずれかと共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂 (A) を含有し、そのアセトン可溶分は、GPCによる分子量100万以上の成分を該可溶分全体の0.5~10重量%含有し、GPCによる重量平均分子量 (Mw) が20万以下であり、GPCによる重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が3以上を満たす組成物。

(2)

特開2003-2931

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および必要に応じてこれらの少なくともいずれかと共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂

(A) を含有するビニル系樹脂組成物であって、(ii) 該組成物中のアセトン可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算分子量が100万以上の成分を該アセトン可溶分全体の0.5~10重量%含有し、また、該アセトン可溶分のGPCによる重量平均分子量(Mw)が20万以下であり、さらに、該アセトン可溶分のGPCによる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3以上である、ことを特徴とするビニル系樹脂組成物。

【請求項2】 ゴム強化ビニル系樹脂(A)が、ゴム状重合体5~70重量%と、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびその他の共重合可能なビニル系化合物の成分95~30重量%(ここで、両者の合計は100重量%である)とからなることを特徴とする請求項1に記載のビニル系樹脂組成物。

【請求項3】 220℃、10kg荷重におけるメルトフローレートが2~12g/10minである請求項1または2に記載のビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム強化ビニル系樹脂を含有するビニル系樹脂組成物およびこの樹脂組成物からなるシートの真空成形品に関する。さらに詳しくは、ハードスポットの発生が少なく、外観に優れるシート等の成形品を押出成形法により得ることができ、しかも上記シートを真空成形しても偏肉が発生しないビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】一般に押出成形により得られるABS樹脂シートの偏肉(厚みムラ)を小さくして真空成形性を良くするには、ABS樹脂に高分子量成分が含まれる必要がある。しかし、高分子量成分が多すぎると溶融時の流動性が低下し、シートを成形する際に、シートの外観にハードスポット(HS)と呼ばれるブツが発生する。実際、良好な真空成形性を向上させるための上記方法が特開平7-316390号公報や特開平10-101872号公報で提案されているが、いずれも真空成形性と表面外観性とを十分には両立させていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、シート成形やブロー成形等の押出成形をしたときに、得られた成形品にハードスポットと呼ばれるブツが発生することがなく、該成形品が良好な外観を有すると共に、成形されたシートをさらに真空成形したときに、良好な真空成形性を有して偏肉が小さく、かつ外観に優れた真空成

形品が得られる樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記特性に優れた樹脂組成物のシートから得られ、偏肉が小さく、かつ外観に優れた真空成形品を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(i) ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および必要に応じてこれらの少なくともいずれかと共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂(A)を含有するビニル系樹脂組成物であって、(ii) 該組成物中のアセトン可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算分子量(以下、単に「分子量」という)が100万以上の成分を該アセトン可溶分全体の0.5~10重量%含有し、また、該アセトン可溶分のGPCによる重量平均分子量(Mw)が20万以下であり、さらに、該アセトン可溶分のGPCによる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3以上である、ことを特徴とするビニル系樹脂組成物が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のビニル系樹脂組成物は、上記したように、

(i) ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および必要に応じてこれらの少なくともいずれかと共重合可能な他のビニル系化合物(以下「その他の共重合可能なビニル系化合物」ということもある)を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂

(A)(以下「成分(A)」ということもある)を必須成分として含有する。成分(A)は、通常、ゴム状重合体5~70重量%と、該ゴム状重合体の存在下に重合された芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびその他の共重合可能なビニル系化合物の成分95~30重量%(ここで、両者の合計は100重量%である)とから構成されることが好ましい。

【0006】芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびその他の共重合可能なビニル系化合物は、重合又は共重合(以下「(共)重合」と記すこともある)するとともにゴム状重合体にグラフト重合してグラフト重合体を生成する他、(共)重合した状態でグラフトせずに遊離の(共)重合体としてゴム状重合体と共存する。また、成分(A)は、ゴム状重合体の不存在下に、上記単重合成分、すなわち、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および必要に応じてその他の共重合可能なビニル系化合物を共重合させた共重合体(以下「希釈用樹脂」ということもある)が適宜添加された、いわゆるグラフトブレンド型ゴム強化ビニル系樹脂の形態であってもよい。

【0007】成分(A)の調製に用いられるゴム状重合体としては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン

(3)

特開2003-2931

ン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン含量は5～60重量%が好ましい）、スチレン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン（非共役ジエン）共重合体、エチレン-ブテン-1（非共役ジエン）共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、SEBSなどの水素添加ジエン系（ブロック、ランダム）重合体のほか、アクリルゴムなどが挙げられる。中でも好ましいものは、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン（非共役ジエン）共重合体、アクリルゴムなどである。ゴム状重合体は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0008】成分（A）中のゴム状重合体の含有量は、通常は5～70重量%の範囲である。5重量%未満では、成分（A）が本来有すべき機械的性質、特に耐衝撃性が十分でなく、一方70重量%を超えると、成分

（A）の製造が困難になる。ゴム状重合体の含有量のより好ましい範囲は、10～65重量%であり、さらに好ましくは10～60重量%である。

【0009】成分（A）を調製するに当たって、上記ゴム状重合体の存在下に重合する単量体として、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物が必須の単量体として用いられ、さらに必要に応じてその他の共重合可能なビニル系化合物が用いられる。芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレンなどが挙げられる。特に好ましいのはスチレンおよび α -メチルスチレンである。これらの芳香族ビニル化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。中でも、アクリロニトリルが好ましい。これらのシアン化ビニル化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0010】その他の共重合可能なビニル系化合物としては、（メタ）アクリル酸エステル、マレイミド系化合物、不飽和酸、酸無水物基含有不飽和化合物、エポキシ基含有不飽和化合物、ヒドロキシ基含有不飽和化合物などが挙げられる。

【0011】上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、アルキル（メタ）アクリレートが好ましく、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアルキルアクリレート類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシル

メタクリレートなどのアルキルメタクリレート類が挙げられる。好ましくはメチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレートである。

【0012】上記マレイミド系化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-（ p -メチルフェニル）マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられ、好ましくはN-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドである。上記不飽和酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。上記酸無水物基含有不飽和化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられ、好ましくは無水マレイン酸である。上記エポキシ基含有不飽和化合物としては、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジールエーテルなどが挙げられ、好ましくはグリシジルメタクリレートである。

【0013】上記ヒドロキシ基含有不飽和化合物としては、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。好ましくは2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。上記したその他の共重合可能なビニル系化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのなかでも、（メタ）アクリル酸エステル、マレイミド系化合物および酸無水物基含有不飽和化合物が好ましい。ゴム状重合体にグラフトさせる単量体の中で、特に好ましい組み合わせとしては、スチレンとアクリロニトリル；スチレンとアクリロニトリルとメチルメタクリレートが挙げられる。

【0014】成分（A）を調製するに当たって、必須単量体である芳香族ビニル化合物は、用いられる単量体の総計量の内、50～90重量%を占めることが好ましく、より好ましくは60～80重量%である。また、同じく必須単量体であるシアン化ビニル化合物は、用いられる単量体の総計量の内、10～50重量%を占めることが好ましく、より好ましくは20～40重量%である。

【0015】上記成分（A）は、従来から知られている重合法、すなわち、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法、乳化-懸濁重合法、塊状-懸濁重合法、乳化-塊状重合法などによって製造することができる。好ましい製造法は、乳化重合法である。その際、適宜、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶媒、その他の添加剤を用いることができる。重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が挙げられ、具体的には、過硫酸塩などの水溶性開始剤類、有機ヒドロパーオキサイド類、有機過酸化物類、アゾ化合物類、酸化剤と還元剤とを組み合わせたレドックス系の開始剤類などが挙げられる。

(4)

特開2003-2931

これらのラジカル重合開始剤の使用量は、使用される単量体成分100重量部に対し、通常、0.05～5重量部、好ましくは0.1～3重量部程度である。

【0016】乳化剤としては、通常の乳化重合法で利用できるアニオン系乳化剤、または、ノニオン系乳化剤が挙げられる。これら乳化剤は、1種でも2種以上の混合物であってもよい。なお、乳化剤としては、臨界ミセル濃度の（低い）ものを用いる方法が好ましい。ここで、臨界ミセル濃度としては、(30) mmol/l以下の乳化剤が好ましく、さらに好ましくは(15) mmol/l以下のものである。このような臨界ミセル濃度の低いものを用いることにより、少量の乳化剤で乳化系を形成することができる。乳化剤の使用量は、上記単量体100重量部に対して、通常0.5～5重量部の範囲で選ばれる。連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、四塩化炭素などの炭化水素塩類、テルペン類、またはアクロレイン、 α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。これら連鎖移動剤は、1種でも2種以上の混合物であってもよい。連鎖移動剤の使用量は、単量体合計量100重量部に対し、通常、0～1重量部の範囲で選ばれる。

【0017】成分(A)を乳化重合法によって製造する際には、ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などのほかに、必要に応じて各種電解質、pH調整剤などを併用することができる。単量体合計量100重量部に対して、通常、水を100～500重量部と、上記ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などを上記範囲内で使用し、重合温度40～100℃、好ましくは50～90℃、重合時間1～10時間の条件下でグラフト重合する。グラフト重合終了後は、通常の方法によって凝固させ、得られる粉末を水洗したのち、乾燥することによって精製される。凝固剤としては、硫酸マグネシウム、硫酸、塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどが挙げられる。このようにして製造される成分(A)は、そのグラフト率が10～200%の範囲のものが好ましい。グラフト率が10%未満であると、成分(A)が本来有している機械的強度及び耐溶剤性が損なわれ、他方、200%を超えると、ビニル系樹脂組成物を得る際に、均一に分散させるのに長時間を要し、また、成形加工性が損なわれ、いずれも好ましくない。好ましいグラフト率は、20～180%であり、さらに好ましくは30～80%である。成分(A)のグラフト率は、成分(A)の重合時に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶媒などの種類や量、重合温度などを変えることにより、容易に調整することができる。

【0018】成分(A)は、既述のように、希釈用樹脂とブレンドされてもよく、この希釈用樹脂は、ゴム状重合体の不存在下に、上記単量体成分、すなわち、芳香族

ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および必要に応じてその他の共重合可能なビニル系化合物を共重合させることによって製造できる。

【0019】希釈用樹脂の製造に用いられる芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびその他の共重合可能なビニル系化合物は、上記と同様のものを使用できる。希釈用樹脂は、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物との共重合体であることが好ましく、この場合、好ましい芳香族ビニル化合物は、スチレンおよび α -メチルスチレンであり、好ましいシアン化ビニル化合物は、アクリロニトリルであり、スチレンとアクリロニトリルの組み合わせが特に好ましい。この際の、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物の使用比率は、諸物性と加工性のバランスから、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物の重量比（芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル化合物）で、95/5～50/50とするのが好ましく、さらに好ましくは75/25～65/35である。その他の共重合可能なビニル系単量体の使用比率は、全単量体合計量の0～30重量%が好ましく、より好ましくは0～20重量%である。

【0020】また、希釈用樹脂は、本発明の樹脂組成物を押出成形に適応させる点から、メルトフローレート(MFR)が5～50 g/10 minの範囲にあるものが好ましく、10～40 g/10 minの範囲にあるものがより好ましい。希釈用樹脂は、ゴム状重合体を用いない以外は、上記したグラフト重合体の製造方法と、ほぼ同様の方法で製造できる。

【0021】本発明のビニル系樹脂組成物は、上記成分(A)及び必要に応じて上記希釈用樹脂を含有する結果、既に述べたように、アセトン可溶分が、下記の分子重特性を有する：(i-1)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量が100万以上の成分を、該アセトン可溶分全体の0.5～10重量%、好ましくは0.7～5重量%含有し、(i-2)GPCによる重量平均分子量(Mw)が20万以下、好ましくは10万～20万であり、(i-3)GPCによる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3以上、好ましくは3.2以上であり、上限は好ましくは10であり、特に好ましくは7である。

【0022】ここで、アセトン可溶分とは、ビニル系樹脂組成物を25℃でアセトン抽出した時の可溶分を意味し、より詳しい抽出条件は実施例の項に記載されている。また、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)は、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定し、ポリスチレン基準の分子量較正を行なった値を意味し、より詳しい測定条件は実施例の項に記載されている。上記分子重特性は、成分(A)の重合時に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶媒などの種類や量、重合温度などを変えることにより、また

(5)

特開2003-2931

は、上記希釈用樹脂の種類および配合量を変えることにより、容易に調整することができる。

【0023】アセトン可溶分中の分子量100万以上の成分量が少なすぎると、本発明のビニル系樹脂組成物の高剪断時の伸長粘度が低下するので、ビニル系樹脂組成物をシートとし、このシートから成形品を真空成形法によって製造する際、偏肉を生じ難くするという本発明の目的が達成されない。また、多すぎるとビニル系樹脂組成物の成形性が低下し、成形品の外観が悪化する。アセトン可溶分の重量平均分子量(Mw)が20万を超えると、成形加工性が損なわれる。アセトン可溶分のMw/Mnが小さすぎる場合、真空成形時の偏肉の改良効果がみられず、外観が悪化する。

【0024】本発明のビニル系樹脂組成物における上記成分(A)および必要に応じて用いられる希釈用樹脂の合計量中におけるゴム状重合体の含有量は、好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~25重量%である。ゴム状重合体の含有量が少なすぎるとビニル系樹脂組成物の機械的性質、特に耐衝撃性が不十分となり、多すぎるとビニル系樹脂組成物の押出成形性が悪化する。

【0025】本発明のビニル系樹脂組成物のメルトフローレート(MFR)は2~12g/10minであることが好ましく、3~7g/10minがより好ましい。MFRが小さすぎると成形加工性に劣り、外観不良となりやすく、大きすぎると伸長粘度特性に劣り真空成形時に偏肉を起こしやすくなる。MFRは、ゴム状重合体の種類や量の選択、成分(A)の重合時に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶媒などの種類や量、重合温度などを変えることにより、または、上記希釈用樹脂の種類や配合量を変えることにより、容易に調整することができる。

【0026】本発明のビニル系樹脂組成物には、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、耐光剤、可塑剤、滑剤、着色剤、発泡剤、難燃剤、難燃助剤、抗菌剤、防カビ剤、防錆剤、シリコンオイル、カップリング剤、無機充填材、金属粉などの各種樹脂添加剤を配合することができる。

【0027】本発明のビニル系樹脂組成物は、そのアセトン可溶分が一定の分子量特性を充足するので、押出成形によりシート化した場合、ハードスポットと呼ばれるブツが発生し難い。また、このシートは真空成形法によって成形品を製造する際に、真空成形性に優れ偏肉が小さく、例えば電気冷蔵庫用の内箱などの深絞り成形品であっても、偏肉が発生し難く、電気冷蔵庫用の内箱やドアライナーなどの成形品を製造するのに好適である。また、本発明のビニル系樹脂組成物は、ブロー成形にも好適である。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるも

のではない。なお、以下の記載において、「部」および「%」は、特に断りがない限り、各々「重量部」および「重量%」である。

【0029】以下に記載の例において、各種の測定および評価項目は下記の方法に従った。

(a) アセトン可溶分

ビニル系樹脂組成物の一定量(1.0g)をアセトン(30ml)に投入し、25℃において振とう機で2時間振とうして、アセトン可溶分をアセトンに溶解させた後、遠心分離機を用いて、このアセトン溶液を23,000rpmの回転数で30分間遠心分離し、濾液を採取し、濾液からアセトンを除去、乾燥して、アセトン可溶分を得る。

(b) 極限粘度[η]

重合体をジメチルホルムアミドに完全に溶解させ、濃度の異なる溶液5点を作り、ウベロッド粘度計を用い、30℃の各濃度の還元濃度を測定した結果から、極限粘度[η]を算出した。

【0030】(c) グラフト率(%)

成分(A)の一定量(x)を、アセトンに投入し、25℃において振とう機で2時間振とうし、遊離の共重合体を溶解させ、遠心分離機を用いて、この溶液を23,000rpmの回転数で30分間、遠心分離し不溶分を得たのち、真空乾燥機を用いて、80℃で8時間乾燥し、不溶分(y)を得て、次の式よりグラフト率(%)を算出した。

$$\text{グラフト率}(\%) = \{ (y - x \times p) / (x \times p) \} \times 100$$

p: 成分(A)中のゴム状重合体分率

【0031】(d) 重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)およびMw/Mn

上記(a)に従って得られたアセトン可溶分について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置を用い、次の条件で測定した。

装置: 東ソー(株)製HLC-8020

カラム: TOSO TSK-GEL G6000H+G5000Hを2本直列

温度: 40℃

検出器: 示差屈折計

溶媒: テトラヒドロフラン(THF)、

濃度: 0.1%

注入量: 50μL

検量線: 東ソー(株)製、標準ポリスチレン(PS)に準拠(分子量はPS換算値)

【0032】(e) メルトフローレート(MFR)(単位: g/10min)

ISO 1133に準拠し、温度220℃、荷重10kgの条件下で測定した。

(f) 偏肉性(真空成形法による)

樹脂組成物から押出成形法によって厚さ2mmのシート

(6)

特開2003-2931

を製造し、このシートから、真空成形機（浅野研究所製FC-4APA、プラグアシスト式）を使用して、シートの加熱時間60秒で、開口部径300mm、底部径150mm、深さ250mmのバケツ状であって、開口部から底部に達する幅が6mmで外側に突出した2本のリブを壁面に対抗させて設けた成形品を成形した。得られた成形品につき、リブから最も離れた部分を開口部から底部に縦に切断し、切断面における最低肉厚の測定値を示した。測定値が大きいほど好ましく偏肉性が少ない。

HSの長径が0.94mm以上

:数値0.60

HSの長径が0.50以上0.94mm未満:数値0.12

HSの長径が0.10以上0.50mm未満:数値0.06

【0034】(1) ゴム強化ビニル系樹脂(A-1)の調製

(1-1) ゴム状重合体の製造

還流冷却器、攪拌翼、助剤添加装置、温度計などを装備した容量5リットルのステンレス製のオートクレーブを準備し、このオートクレーブに、脱イオン水150部、高級脂肪酸石鹸（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）4.0部、水酸化ナトリウム0.075部を仕込み、真空置換したあと、攪拌下、内温を88℃に昇温した。このオートクレーブに、1,3-ブタジエン(BD)90部、スチレン(St)10部、およびターデシルメルカプタン(TDM)0.3部とよくなる単量体混合物のうち、20%相当量仕込んだあと、過硫酸カリウム0.135部を添加した。数分後に発熱し、重合の開始が確認された。過硫酸カリウムを添加してから1時間経過した時点から、残りの80%相当量の単量体混合物の連続添加を開始し、6時間で添加を終了した。連続添加の終了後、内温を80℃に昇温し、この温度でさらに1時間反応を継続し、重合反応を終了した。得られたゴム状重合体ラテックスは、固形分濃度が39.5%、平均粒子径が0.1μm、ゲル含有率が95%であった。

【0035】(1-2) ゴム強化ビニル系樹脂(A-1)の製造

還流冷却器、攪拌翼、助剤添加装置、温度計などを装備した容量5リットルの反応容器に、上記(1-1)で製造したゴム状重合体ラテックスに無水酢酸を添加して平均粒子径を0.25μmに粒径肥大させたものを、固形分として100部、脱イオン水200部（ラテックス中の水分も含む）を仕込み、内温を昇温した。内温が65℃に達した時点から、スチレン68部、アクリロニトリル32部およびテルピノレン（連鎖移動剤）0.25部よりなる単量体混合物と、脱イオン水41部に、不均化ロジン酸カリウム1.8部、過硫酸カリウム0.32部、水酸化カリウム0.45部を溶解した水溶液を、反応容器に3時間30分かけて連続的に添加した。

【0036】連続添加の途中で内温を徐々に昇温し、連続添加の開始から2時間30分経過し、内温が80℃に

とを示す。評価基準を下記に示す。

○:最低肉厚の測定値0.2mm以上

×:最低肉厚の測定値0.2mm未満

【0033】(g) ハードスポット(HS)の測定
樹脂組成物から押出成形法によって厚さ2mmのシートを製造し、このシートに光を当て、異物（ハードスポット）をCCDカメラで検出した。ハードスポットの大きさに比例した下記数値を付け、所定面積（5×30cm）中の数値の合計値をHS値として示した。

達した時点で、過硫酸カリウム0.08部と、不均化ロジン酸カリウム0.45部とを一括添加した。連続添加の開始から3時間経過した時点で内温を85℃とし、連続添加の開始から4時間反応を継続し、反応容器を冷却してグラフト反応を終了した。得られたグラフト重合体ラテックスに、老化防止剤を2.5部添加したあと、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗、乾燥して白色粉末状のゴム強化ビニル系樹脂(A-1)を得た。得られたゴム強化ビニル系樹脂(A-1)のステレン-ブタジエン共重合ゴムの含有量は50%、グラフト率は60%であった。

【0037】(2) ゴム強化ビニル系樹脂(A-2)の調製

上記(1-2)と同様の容量5リットルの反応容器に、上記(1-1)で製造したゴム状重合体ラテックスに無水酢酸を添加して平均粒径を0.35μmに粒径肥大させたものを、固形分として100部、脱イオン水200部（ラテックス中の水分も含む）を仕込み、内温を昇温した。内温が60℃に達した時点から、スチレン(St)70部、アクリロニトリル(AN)30部からなる単量体混合物と、クメンハイドロパーオキシド3.2部、不均化ロジン酸カリウム1.8部、水酸化カリウム0.38部を溶解した液を2時間45分かけて反応容器に連続的に添加した。また60℃に達した時点でブドウ糖5.2部、硫酸第一鉄0.065部を溶解した液を一括添加した。内温が70℃に達した時点から70℃で一定温度の重合を実施した。連続添加の開始から3時間重合を継続し、反応容器を冷却してグラフト反応を終了した。得られたグラフト重合体ラテックスに、老化防止剤を2.5部添加した後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗、乾燥して白色粉末状のゴム強化ビニル系樹脂(A-2)を得た。得られたゴム強化ビニル系樹脂(A-2)のステレン-ブタジエン共重合ゴムの含有量は50%、グラフト率は50%であった。

【0038】(3) ゴム強化ビニル系樹脂(A-3)の調製

(7)

特開2003-2931

ゴム状重合体としてポリブタジエンゴム14部、単量体としてスチレン66部およびアクリロニトリル20部を各々使用して、塊状-懸濁重合を行って、ゴム強化ビニル系樹脂(A-3)を得た。得られたゴム強化ビニル系樹脂(A-3)のポリブタジエンゴムの含有量は14%、グラフト率は60%であった。

【0039】(4) 希釈用樹脂(AS-1~AS-6)

(4-1) AS-1の調製

遠流冷却器、攪拌翼、助剤添加装置、温度計などを装備した容量5リットルの反応容器に、乳化剤としてステアリン酸カリウム、重合開始剤として過硫酸カリウムを用い、単量体としてスチレン/アクリロニトリルを用いて、スチレン/アクリロニトリル共重合比(重量比)を70/30とした共重合体を乳化重合法により製造した。得られた共重合体は、極限粘度 $[\eta]$ が3.7dl/gであった。

【0040】(4-2) AS-2: 米国ゼネラル・エレクトリック社製のAS樹脂であって、スチレン/アクリロニトリル共重合比(重量比)が70/30であり、極限粘度 $[\eta]$ が5.4dl/gの共重合体。

(4-3) AS-3: テクノポリマー(株)製のAS樹脂(商品名SAN-C)であって、スチレン/アクリロニトリル(重量比=74/26)、重量平均分子量が162000、 M_w/M_n が3.2、MFRが25g/10minの共重合体。

(4-4) AS-4

テクノポリマー(株)製のAS樹脂(商品名: SAN-F)であって、スチレン/アクリロニトリル(重量比=71/29)、重量平均分子量が112000、 M_w/M_n が3.1、MFRが60g/10minの共重合体。

(4-5) AS-5

テクノポリマー(株)製のAS樹脂(商品名: SAN-H)であって、スチレン/アクリロニトリル(重量比=70/30)、重量平均分子量が225000、 M_w/M_n が3.1、MFRが4g/10minの共重合体。

(4-6) AS-6

テクノポリマー(株)製のAS樹脂(商品名: AP35-100)であって、スチレン/アクリロニトリル(重量比=66/34)、重量平均分子量が148000、 M_w/M_n が3.1、MFRが28g/10minの共重合体。

【0041】実施例1~実施例5、比較例1~比較例3表1に記載されるゴム強化ビニル系樹脂と希釈用樹脂とを表1に記載される割合でバンバリーミキサーで熔融、混練し、ビニル系樹脂組成物をペレット状に調製し、このペレットを十分に乾燥した後、上記(a)及び(d)~(g)の評価に供した。結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
ゴム強化ビニル系樹脂								
A-1 (%)	30	28	—	—	26	—	30	30
A-2 (%)	—	—	35	35	—	35	—	—
A-3 (%)	—	10	—	—	17	—	—	—
その他の樹脂								
AS-1 (%)	—	—	2	—	—	—	—	—
AS-2 (%)	—	—	—	2	—	—	—	—
AS-3 (%)	70	62	63	63	—	65	—	—
AS-4 (%)	—	—	—	—	—	—	70	—
AS-5 (%)	—	—	—	—	—	—	—	70
AS-6 (%)	—	—	—	—	57	—	—	—
アセトン可溶分の分子量等								
Mw100万以上の成分(%)	0.9	0.8	1.0	0.9	0.5	0.0	0.4	1.0
Mw(万)	18.2	18.2	16.8	16.8	15.3	14.3	14.3	24.5
Mw/Mn	3.9	3.7	4.1	4.0	3.3	3.0	3.1	3.0
物性評価								
MFR	4.5	3.6	5.2	5.9	3.9	9.5	13.1	0.85
偏肉性	○	○	○	○	○	×	×	成形不可
HS	3.0	2.1	1.5	1.5	4.0	1.2	8.0	1.5

【0043】表1に示される結果から、以下のことが明らかである。ゴム強化ビニル系樹脂(A)とAS樹脂とからなり、アセトン可溶分中の分子量100万以上の成分の量、アセトン可溶分の重量平均分子量(M_w)の値、アセトン可溶分の M_w/M_n の値が、本発明で特定された範囲を充足するビニル系樹脂組成物(実施例1~5)は、偏肉が少なく真空成形性に優れると共に、ハー

ドスポットが極く微量であり優れた外観の真空成形品が得られる。

【0044】一方、アセトン可溶分中に分子量100万以上の成分が存在せず、本発明の特定を満たさない比較例1の樹脂組成物は、偏肉が著しく真空成形性に劣る。また、アセトン可溶分中の分子量100万以上の成分量が若干0.4%と増加してはいるものの、本発明の特定

(8)

特開2003-2931

を満たさない比較例2の樹脂組成物は、偏肉性は若干改良されているが、ハードスポットの発生が多く成形品外観に劣る。アセトン可溶分中の分子量100万以上の成分量が1.0%と本発明の特定を満たしてはいるものの、アセトン可溶分のMwが本発明の特定を越えて24.5万と高分子量であり、本発明の特定を満たさない比較例3の場合、ゴム強化ビニル系樹脂(A-1)とAS樹脂(AS-5)とが均一に混合されず、真空成形が不可能な程に真空成形性に劣る。

【0045】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、シート成形やブロー成形等の押出成形をしたときに、得られた成形品にハードスポットと呼ばれるブツが発生することがなく、良好な外観を有する。さらに本発明の樹脂組成物から成形されたシートは、良好な真空成形性を有して偏肉が小さく、かつ外観に優れた真空成形品を与える。また、本発明の真空成形品は、偏肉が小さく、しかも外観に優れている。

フロントページの続き

(72) 発明者 蔵田 貴志
東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

Fターム(参考) 4J026 AA06 AA16 AA68 AA69 AA71
AC02 AC10 AC11 AC16 AC32
BA05 BA31 BB03 DA04 DA12
DA13 DA16 DB04 DB12 DB13
DB16 GA01 GA03